

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000142

International filing date: 07 January 2005 (07.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-122086
Filing date: 16 April 2004 (16.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁 17.01.2005
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 4 月 1 6 日
Date of Application:

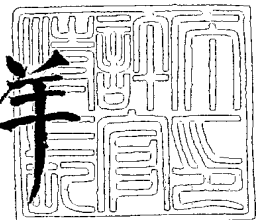
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 2 2 0 8 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 2 2 0 8 6]

出 願 人 シャープ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 04J00200
【提出日】 平成16年 4月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 31/04
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内
 【氏名】 奈須野 善之
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内
 【氏名】 小浜 範芳
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内
 【氏名】 西村 和仁
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内
 【氏名】 早川 尚志
【特許出願人】
 【識別番号】 000005049
 【氏名又は名称】 シャープ株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100065248
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 野河 信太郎
 【電話番号】 06-6365-0718
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 014203
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0306384

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

複数の光電変換層を重ねて備え、隣接する少なくとも 1 組の光電変換層は、中間層を挟持し、中間層は、少なくとも 1 つの開口部を有し、中間層を挟持する 1 組の光電変換層は、前記開口部を介して互いに接触する積層型光電変換装置。

【請求項 2】

開口部が島状であることを特徴とする請求項 1 に記載の積層型光電変換装置。

【請求項 3】

中間層は、少なくともその一部が島状に形成されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の積層型光電変換装置。

【請求項 4】

中間層は、その表面に凹凸を有する請求項 1 ～ 3 の何れか 1 つに記載の積層型光電変換装置。

【請求項 5】

中間層を挟持する 1 組の光電変換層の一方は、他方よりも大きな禁制帯幅を有する請求項 1 ～ 4 の何れか 1 つに記載の積層型光電変換装置。

【請求項 6】

中間層を挟持する 1 組の光電変換層の一方は、水素化アモルファスシリコンからなり、他方は、水素化微結晶シリコンからなる請求項 5 に記載の積層型光電変換装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】積層型光電変換装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い光電流及び変換効率を得ることができる積層型光電変換装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

石油等の化石燃料は、将来の枯渇が懸念されており、かつ地球温暖化現象の原因となる二酸化炭素排出の問題がある。近年、特に環境意識の高まりやシステムの低価格化などにより、太陽光発電システムの普及が拡大してきており、石油等の化石燃料の代替エネルギー源として期待されている。

【0003】

一般的な太陽電池は、バルク太陽電池と薄膜太陽電池に分類される。バルク太陽電池とは、単結晶及び多結晶シリコンや、ガリウム砒素化合物太陽電池等のバルク結晶の半導体を用いて作られるもので、現在すでに量産技術が確立されているものが多い。しかし、最近ではバルク太陽電池の急激な生産量の増加による原料不足や低コスト化が困難であるといった問題がある。それに対して、薄膜太陽電池は使用する半導体の量を大幅に減らすことができるため、原料不足問題が解消できるとともに、大幅な低コスト化の可能性をもつ次世代型の太陽電池として注目されている。具体的には、前記バルク太陽電池が数百 μm の厚さを有するのに対し、前記薄膜太陽電池は半導体層の厚さが10 μm ～数 μm 以下である。該薄膜太陽電池の構造は、一般的に下記の2つのタイプに分類することができる。

すなわち、透光性基板上に透明導電層、光電変換層、裏面電極層の順に積層し、透光性基板側から光を入射するスーパーストレートタイプと、非透光性基板上に裏面電極層、光電変換層、透明導電層、金属グリッド電極の順に積層し、金属グリッド電極側から光を入射するサブストレートタイプである。

【0004】

上述のように、薄膜太陽電池は使用する半導体量が少ないため、高い変換効率を得るためには、半導体層に入射する光を有効に利用する技術が非常に重要である。そのための技術の1つとして、光閉じ込め技術が挙げられる。光閉じ込め技術とは、光電変換層と屈折率の異なる材料との界面に光を屈折・散乱させるような構造を形成することによって、光電変換層内での実質的な光路長を伸ばすことにより光吸収量を増加させ光電変換効率を向上させる技術である。

【0005】

また、積層型光電変換装置構造を用いることも入射光を有効利用する技術の1つである。積層型光電変換装置構造とは、入射光スペクトルを複数個の光電変換層で分割して受光するための構造であり、各波長帯域を吸収するのに適した禁制帯幅を有する半導体材料を用いた複数個の光電変換層を光の入射側から禁制帯幅の大きい順序で積層することにより、短波長の光は禁制帯幅の大きい光電変換層で長波長の光は禁制帯幅の小さい光電変換層でそれぞれ吸収させることができる。このため、光電変換層が1つの場合と比較してより広い波長帯域の太陽光を光電変換に寄与させることができるため、光電変換効率を向上させることが可能になる。ここで、前記積層型光電変換装置においては、複数の光電変換層が直列に接続されるため、開放端電圧は各光電変換層で発生する電圧の和として無駄なく利用されるが、短絡電流密度は各光電変換層で発生する光電流の中で最も小さい値によって制限されてしまうことになる。したがって、各光電変換層で発生する光電流の値を均等にすることが、入射光のエネルギーを無駄なく利用するための重要な因子となる。各光電変換層で発生する光電流の値を均等化する方法としては、各光電変換層の膜厚を制御する方法が一般的であるが、隣り合う2つの光電変換層間に中間層を設けることで各光電変換層に入射する光の量を制御するという方法も知られている。前記中間層を設けた場合、中間層に達した光の一部を反射し、残りの光を透過させるため、中間層よりも光入射側の光

電変換層（トップセル）内への入射光量を増加させる一方で、光入射と反対側の光電変換層（ボトムセル）内への入射光量を減少させるという各光電変換層への入射光量制御効果がある。中間層に望まれる特性としては、少なくともボトムセルで光吸収可能な波長領域において光吸収係数が小さいこと、及び大きな直列抵抗を生じない程度の電気伝導率を有していることの2つであり、この条件を満たす材料を用いることが望ましい。

【0006】

さらに、特許文献1に開示されているように、中間層の上面に10～50nmの範囲内の平均凹凸ピッチを有する表面形状がある場合には、トップセル内への入射光量を増加させる一方で、ボトムセル内への入射光量を減少させるという効果自体には変化はないものの、中間層上面の表面形状による光散乱・屈折等の光閉じ込め効果により、トップセル及びボトムセルの両方において発生する光電流値をそれぞれ向上させることができる。これにより、タンデム型薄膜光電変換装置の変換効率を向上させている。

【特許文献1】特開2003-347572号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上述したように、前記中間層を設けた場合には、該中間層における光反射及び光吸収によりボトムセル内への入射光量を減少させてしまうという現象が避けられないため、光の利用効率を制限してしまっているという課題がある。

【0008】

本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、中間層での光反射を抑制し、ボトムセル内への入射光量を増加させることができる積層型光電変換装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の積層型光電変換装置は、複数の光電変換層を重ねて備え、隣接する少なくとも1組の光電変換層は、中間層を挟持し、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、中間層を挟持する1組の光電変換層は、前記開口部を介して互いに接触する。

【発明の効果】

【0010】

中間層を挟持する1組の光電変換層の何れか一方がトップセルとなり、他方がボトムセルとなる。

本発明によれば、中間層が少なくとも1つの開口部を有しているので、中間層に到達した光は、高い透過率で中間層を透過する。このため、ボトムセル内への入射光量が増加する。

本発明によれば、中間層に形成する開口部のサイズ又は密度などを調節することによって、ボトムセル内への入射光量を調節することができる。従って、ボトムセルとトップセルの短絡電流密度が等しくなるように、開口部を形成することができ、高効率な積層型光電変換装置を得ることができる。

【0011】

また、通常、トップセルは、禁制帯幅が大きい材料で形成されるので、トップセルでは、短波長光が多く吸収され、長波長光はあまり吸収されない。従って、この場合、中間層には、長波長光が多く到達する。中間層が開口部を有しない場合、この長波長光の多くが反射され、光電変換に利用されなかったが、本発明によれば、中間層が開口部を有するので、この長波長光は効率的に中間層を透過し、ボトムセルにおいて光電変換に寄与する。

このように、本発明によれば、長波長光の利用効率を高めることができる。

【0012】

また、このように、本発明によれば、特に、長波長光の利用効率を高めることができ、また、開口部のサイズ又は密度などを調節することによって、トップセル、ボトムセル共に高い電流値が実現できるため、光電変換効率が高い積層型光電変換装置を得ることがで

きる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の積層型光電変換装置は、複数の光電変換層を重ねて備え、隣接する少なくとも1組の光電変換層は、中間層を挟持し、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、中間層を挟持する1組の光電変換層は、前記開口部を介して互いに接触する。光電変換層は、2層であっても、3層以上であってもよく、そのうちの隣接する少なくとも1組の光電変換層の間に、少なくとも1つの開口部を有する中間層が形成されていればよい。

また、本発明の積層型光電変換装置は、中間層を挟持する1組の光電変換層に注目すると、第1の光電変換層と、中間層と、第2の光電変換層とをこの順に重ねて備え、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、第1及び第2の光電変換層は、前記開口部を介して互いに接触する、と表現することができる。

【0014】

本発明の積層型光電変換装置は、具体的には、例えば、以下の態様で実施される。

【0015】

1. 第1の実施形態（スーパーストレート型構造）

本発明の第1の実施形態に係る光電変換装置は、透光性基板上に、前面透明導電層、複数の光電変換層及び裏面電極層をこの順に重ねて備え、隣接する少なくとも1組の光電変換層は、中間層を挟持し、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、中間層を挟持する1組の光電変換層（透光性基板側から、それぞれ第1の光電変換層、第2の光電変換層と呼ぶ。）は、前記開口部を介して互いに接触する。

また、本実施形態に係る光電変換装置は、中間層を挟持する1組の光電変換層に注目すると、透光性基板上に、前面透明導電層、第1の光電変換層、中間層、第2の光電変換層及び裏面電極層をこの順に重ねて備え、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、第1及び第2の光電変換層は、前記開口部を介して互いに接触する、と表現することができる。

。

この場合、透光性基板側が光入射面となり、第1の光電変換層がトップセル、第2の光電変換層がボトムセルとなる。

【0016】

1-1. 透光性基板

透光性基板としては、ガラス、ポリイミド若しくはポリビニルなどの耐熱性を有する透光性樹脂、又はそれらが積層されたものなどが好適に用いられるが、光透過性が高く光電変換装置全体を構造的に支持し得るものであれば特に限定されない。また、それらの表面に金属膜、透明導電膜、又は絶縁膜などを被覆したものであってもよい。

【0017】

1-2. 前面透明導電層

前面透明導電層は、透明導電性の材料からなり、例えば、ITO、酸化錫、及び酸化亜鉛等の透明導電性膜を用いるとよい。なお、前面透明導電層の材料中に微量の不純物が添加されていてもよい。例えば、酸化亜鉛が主成分である場合には、 $5 \times 10^{20} \sim 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度のガリウムやアルミニウムやボロンといった第IIIB族元素、あるいは銅のような第IB族元素が含有されることにより抵抗率が低減するため、電極として使用するのに適している。前面透明導電層の製法は、スパッタリング法、常圧CVD法、減圧CVD法、MOCVD法、電子ビーム蒸着法、ゾルゲル法、電析法、スプレー法等の公知の方法により作製できる。

【0018】

また、前面透明導電層の表面には、凹凸が形成されていてもよい。この凹凸によって、光の散乱・屈折が生じ第1の光電変換層及び第2の光電変換層内での光閉じ込め効果が得られ、短絡電流密度の向上が期待できるからである。この凹凸は、透光性基板及び前面透明導電層の表面にドライエッチング、又はウェットエッチングなどを施すことにより形成することができる。前記ドライエッチングは、プラズマ放電によりエッチングガスをイオ

ン化またはラジカル化して照射し物理的または化学的にエッチングして凹凸を形成する。

物理的なエッチングにはエッチングガスとしてArなどの不活性ガスが用いられ、化学的エッチングにはエッチングガスにはフッ素系ガスとしてCF₄、SF₆など、塩素系ガスとしてCCl₄、SiCl₄などが用いられる。前記ウェットエッチング法としては、透光性基板または前面透明導電層を酸またはアルカリ溶液中に浸す方法などを用いることができる。この際、使用できる酸溶液としては塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、酢酸、蟻酸、過塩素酸等の1種または2種以上の混合物が挙げられる。また、アルカリ溶液としては水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等の1種または2種以上の混合物が挙げられる。また、サンドブラストのような機械加工を行うことによって凹凸形成可能である。さらに、上記のようなエッチング法を用いずに、CVD等による透明導電膜堆積時に、透明導電膜材料の結晶成長により形成される表面凹凸を利用する方法、結晶成長面が配向しているために規則的な表面凹凸が形成されることを利用する方法、及びゾルゲル法やスプレー法により、透明導電膜形成時に結晶粒径に依存した凹凸が形成されることを利用した方法等が挙げられる。

【0019】

1-3. 第1の光電変換層

第1の光電変換層は、通常、p型半導体層及びn型半導体層を有するpn接合、もしくはp型半導体層、真性半導体層、及びn型半導体層を有するpin接合により形成されるが、p型半導体層とn型半導体層のどちらか一方のみを有するショットキー接合やその他公知の半導体接合により形成されていてもよい。また、前記真性半導体層は、光電変換機能を損なわない限り、弱いp型またはn型の導電型を示すものであってもよい。上述の各半導体層を構成する材料としては、シリコン等の元素半導体、シリコンに炭素やゲルマニウムまたはその他の不純物が添加されたシリコン合金、ガリウム砒素やリン化インジウムなどのIII-V族化合物半導体、テルル化カドミウムや硫化カドミウムなどのII-VI族化合物半導体、銅-インジウム-ガリウム-セレンなどの多元系化合物半導体、酸化チタン等の多孔質膜に色素等を吸着させたものなどが挙げられる。これらの製法としては、MBE法、CVD法、蒸着法、近接昇華法、スパッタ法、ゾルゲル法、スプレー法、スクリーン印刷法等の公知の作製方法を半導体材料に応じて適宜用いることができる。上記CVD法としては、常圧CVD、減圧CVD、プラズマCVD、熱CVD、ホットワイヤーCVD、MOCVD法等が挙げられる。

【0020】

ここでは、第1の光電変換層を構成する半導体材料として水素化アモルファスシリコン（禁制帯幅 ~1.7 eV）を用いたpin接合を一例に挙げて説明する。第1の光電変換層は、p型半導体層及びi型半導体層及びn型半導体層からなり、光入射側からpinの順に堆積し、形成した。しかし、nipの順に堆積して形成することも可能である。p型半導体層は、水素化アモルファスシリコン半導体に、ボロン、アルミニウム等のp導電型となる不純物原子がドーピングされたものである。i型半導体層は、特に不純物を添加していない水素化アモルファスシリコン半導体である。ただし、実質的に真性半導体であれば、少量の不純物元素が含まれていてもよい。n型半導体層は、上記半導体層に、リン、窒素等のn導電型となる不純物原子がドーピングされたものである。ここで、上述の各半導体層は、炭素やゲルマニウムなどの元素を添加して禁制帯幅を変化させたシリコン合金を適宜用いてもよい。

【0021】

また、i型半導体層（光活性層）の膜厚は、特に限定されるものではないが、光電変換機能を損なわないこと、光劣化現象を抑制すること、及び製造コストを低減することの各観点から、100 nm~500 nm程度が望ましい。p型半導体層及びn型半導体層は光活性層ではないため、その膜厚は、光電変換機能を損なわない範囲で薄いほうがよい。したがって、特に限定されるものではないが、100 nm以下が望ましい。

【0022】

1-4. 中間層

中間層は第1の光電変換層の上に形成される。中間層には、第1の光電変換層が露出するように少なくとも1つの開口部が形成されている。開口部とは、中間層を挟持する第1の光電変換層と第2の光電変換層が接触するような領域のことである。より詳細には、たとえば、図3に示すように、島状の開口部が中間層の間に点在しているような場合や、図4に示すように、島状の中間層が開口部の間に形成されている場合も含んでいる。さらには、たとえば図5に示すように、島状の中間層の1つの島の中に、第1の光電変換層と第2の光電変換層が接触するような領域を有していてもよい。また、開口部の数、形状、サイズ、および配置は様々である。中間層が少なくとも1つの開口部を有しているので、中間層に到達した光は、高い透過率で中間層を透過する。このため、第2の光電変換層内への入射光量が増加する。また、中間層に形成する開口部のサイズ又は密度などを調節することによって、第2の光電変換層内への入射光量を調節することができる。従って、第1の光電変換層と第2の光電変換層の短絡電流密度が等しくなるように、開口部を形成することができ、高効率な積層型光電変換装置を得ることができる。なお、開口部の数は、本発明の効果が得られる限り、単数であっても複数であってもよい。

【0023】

また、通常、第1の光電変換層は、禁制帯幅が大きい材料で形成されるので、第1の光電変換層では、短波長光が多く吸収され、長波長光はあまり吸収されない。従って、この場合、中間層には、長波長光が多く到達する。中間層が開口部を有しない場合、この長波長光の多くが反射され、光電変換に利用されなかったが、本実施形態によれば、中間層が開口部を有するので、この長波長光は効率的に中間層を透過し、第2の光電変換層において光電変換に寄与する。このように、本実施形態によれば、長波長光の利用効率を高めることができる。また、このように本実施形態によれば、特に、長波長光の利用効率を高めることができ、また、開口部のサイズ又は密度などを調節することによって、第1の光電変換層、第2の光電変換層共に高い電流値が実現できるため、光電変換効率が高い積層型光電変換装置を得ることができる。

【0024】

また、中間層の表面には凹凸があってもよい。中間層の表面の凹凸形状による光散乱・屈折等の光閉じ込め効果により、第1の光電変換層及び第2の光電変換層の両方において発生する光電流値をそれぞれ向上させることができるため、積層型光電変換装置の変換効率向上が期待できるからである。この凹凸形状は、前面透明導電層に凹凸が形成されている場合には、この凹凸形状を引き継ぐ形状であってもよいし、中間層に固有の形状であってもよい。

【0025】

中間層を構成する材料に望まれる特性としては、少なくとも中間層よりも光入射と反対側に存在する光電変換層（第2の光電変換層）で光吸収可能な波長領域において光吸収係数が小さいこと、及び大きな直列抵抗を生じない程度の電気伝導率を有していることの2つであり、この条件を満たす材料が好ましい。例えば、前面透明導電層と同様の材料及び製法を用いて作製することができる。開口部の形成方法としては、前面透明導電層の表面凹凸形成方法と同様の方法を用いることができる。ここで、開口部の形成時に中間層の表面に凹凸形状が同時に形成される場合もある。また、開口部は、例えば、開口部を有するレジストを中間層上に形成したのち、ドライエッチング法、ウェットエッチング法等を行うことにより形成してもよい。前記レジストとしては、例えばフォトレジストなどを用いることができる。

【0026】

1-5. 第2の光電変換層

第2の光電変換層は、中間層の上に形成される。また、第1及び第2の光電変換層は、中間層の開口部を介して互いに接触する。第2の光電変換層の構成、半導体材料、及びその作製方法は、第1の光電変換層と同様であり、基本的にいずれを用いてもよいが、光活性層の禁制帯幅が第1の光電変換層の場合よりも小さいことが望ましい。また、第1の光電変換層と第2の光電変換層の組み合わせを考える場合、それぞれの光活性材料をA、B

とすると、 A/B が、 $a-Si/a-Si$ 、 $\mu c-Si/\mu c-Si$ 、 $a-SiC/a-Si$ 、 $a-Si/a-SiGe$ 、 $a-Si/c-Si$ 、 $a-Si/\mu c-Si$ 、 $GaN/P/GaAs$ 、 $CuGaSe_2/CuInSe_2$ など同系統の材料を組み合わせた場合のほ
うが、熱膨張係数が近い、作製方法の類似性があるなどの利点があり、より望ましい。

【0027】

ここでは、第2の光電変換層を構成する半導体材料として水素化微結晶シリコン（禁制帯幅 $\sim 1.1\text{ eV}$ ）を用いた $p-i-n$ 接合を一例に挙げて説明する。水素化微結晶シリコンとは、結晶シリコン薄膜をプラズマ CVD 法などの非平衡プロセスを用いて低温で作製した場合、結晶粒径が小さく（数十から千 \AA 程度）、アモルファスシリコンとの混合相になる場合が多いが、このような状態の薄膜を総称したものである。

【0028】

第2の光電変換層は p 型半導体層及び i 型半導体層及び n 型半導体層から成り、光入射側から $p-i-n$ の順に堆積して形成する。ここで、 $n-i-p$ の順に堆積して形成することも可能であるが、その場合は、第1の光電変換層も $n-i-p$ の順に堆積していなければならない。すなわち、第1の光電変換層と第2の光電変換層で接合方向の同一性がとられていることが必要条件である。 p 型半導体層は、水素化微結晶シリコン半導体に、ボロン、アルミニウム等の p 導電型となる不純物原子がドーピングされたものである。 i 型半導体層は、特に不純物を添加していない水素化微結晶シリコン半導体である。ただし、実質的に真性半導体であれば、少量の不純物元素が含まれていてもよい。 n 型半導体層は、上記半導体層に、リン、窒素、酸素等の n 導電型となる不純物原子がドーピングされたものである。ここで、上述の各半導体層は、炭素やゲルマニウムなどの元素を添加して禁制帯幅を変化させたシリコン合金を適宜用いてもよい。

【0029】

また、 i 型半導体層（光活性層）の膜厚は、特に限定されるものではないが、光電変換機能を損なわないこと及び製造コストを低減することの各観点から、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 程度が望ましい。さらに、第1の光電変換層で発生する光電流値と同等の光電流値を発生させ得るに足る膜厚にすることが望ましい。 p 型半導体層及び n 型半導体層は光活性層ではないため、その膜厚は、光電変換機能を損なわない範囲で薄いほうがよい、したがって、特に限定されるものではないが、 100 nm 以下が望ましい。

【0030】

1-6. 裏面電極層

裏面電極層は、導電層が少なくとも1層以上あればよく、光反射率が大きく導電率が高い程好ましい。導電層は、可視光反射率の高い銀、アルミニウム、チタン若しくはパラジウムなどの金属材料、又はこれらの合金などで形成することができる。導電層は、CVD 法、スパッタリング法、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スプレー法又はスクリーン印刷法などで形成することができる。導電層は、光電変換層で吸収されなかった光を反射して再度光電変換層に戻すため、光電変換効率の向上に寄与する。

【0031】

裏面電極層は、好ましくは、裏面透明導電層と、導電層をこの順に重ねて備える。この場合、入射光に対する光閉じ込め向上効果や光反射率向上効果が得られる。また、導電層に含まれる元素の光電変換層への拡散を抑制することができる。裏面透明導電層は、1-2で述べた前面透明導電層と同様の材料及び製法にて形成することができる。

【0032】

2. 第2の実施形態（サブストレート型構造）

本発明の第2の実施形態に係る光電変換装置は、金属からなる基板上に、又は表面を金属で被覆した基板上に、複数の光電変換層、透明導電層及びグリッド電極をこの順に重ねて備え、隣接する少なくとも1組の光電変換層は、中間層を挟持し、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、中間層を挟持する1組の光電変換層（基板側から、それぞれ第1の光電変換層、第2の光電変換層と呼ぶ。）は、前記開口部を介して互いに接触する。

また、本実施形態に係る光電変換装置は、中間層を挟持する1組の光電変換層に注目す

ると、金属からなる基板上に、又は表面を金属で被覆した基板上に、第1の光電変換層、中間層、第2の光電変換層、透明導電層及びグリッド電極をこの順に重ねて備え、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、第1及び第2の光電変換層は、前記開口部を介して互いに接触する、と表現することができる。

この場合、グリッド電極側が光入射面となる。

【0033】

2-1. 基板

基板には、ステンレス鋼（SUS）又はアルミニウムなどの金属などの基板を用いることができる。また、基板には、ガラス、耐熱性の高分子フィルム（ポリイミド、PET、PEN、PEP又はテフロン（登録商標）など）又はセラミックスなどを、金属などで被覆したものをを用いてもよい。また、基板には、これらを積層したものをを用いてもよい。

【0034】

2-2. 第1及び第2の光電変換層

第1及び第2の光電変換層の構成及び製造方法などは、第1の実施形態で述べたものものと同様である。但し、本実施形態では、第1の光電変換層がボトムセルとなり、第2の光電変換層がトップセルとなる。従って、第2の光電変換層の禁制帯幅を、第1の光電変換層の禁制帯幅よりも大きくすることが好ましい。この場合、短波長光を主に第2の光電変換層で吸収し、長波長光を主に第1の光電変換層で吸収することができ、入射光を効率よく利用することができる。具体的には、例えば、第2の光電変換層を水素化アモルファスシリコンで形成し、第1の光電変換層を水素化微結晶シリコンで形成する。

【0035】

2-3. 中間層

中間層の構成及び製造方法などは、第1の実施形態で述べたものものと同様である。

【0036】

2-4. 透明導電層

透明導電層の構成及び製造方法などは、1-2で述べたものものと同様である。

【0037】

2-5. グリッド電極

透明導電層上に、好ましくは、グリッド電極を形成する。グリッド電極の構成及び製造方法などは、公知のものを用いることができる。

3. その他

上述の通り、第1及び第2の光電変換層（中間層を挟持する1組の光電変換層）の一方は、他方よりも大きな禁制帯幅を有することが好ましい。トップセルの光電変換層の禁制帯幅をボトムセルの禁制帯幅よりも大きくすることにより、入射光を効率的に利用することができるからである。また、第1及び第2の光電変換層（中間層を挟持する1組の光電変換層）の一方は、水素化アモルファスシリコンからなり、他方は、水素化微結晶シリコンからなることが好ましい。この場合、一方の禁制帯幅が他方の禁制帯幅よりも大きくなる。

【0038】

以下、本発明の実施例を説明する。

尚、本実施例では積層型光電変換装置として、スーパーストレート型の水素化アモルファスシリコン／水素化微結晶シリコン積層型光電変換装置を例として挙げ説明する。

【実施例1】

【0039】

1. 積層型光電変換装置の構造

図1は、実施例1に係る積層型光電変換装置の構造を示す断面図である。本実施例の積層型光電変換装置は、透光性基板1上に、前面透明導電層3、第1の光電変換層5、中間層7、第2の光電変換層9、裏面電極層11をこの順に重ねて備える。中間層7は、複数の開口部8を有し、第1及び第2の光電変換層5、9は、前記開口部8を介して互いに接触する。また、第1の光電変換層5は、p型半導体層5a、i型半導体層5b及びn型半

導体層 5c をこの順に重ねて備え、第 2 の光電変換層 9 は、p 型半導体層 9a、i 型半導体層 9b 及び n 型半導体層 9c をこの順に重ねて備える。裏面電極層 11 は、裏面透明導電層 11a と、導電層 11b をこの順に重ねて備える。

【0040】

2. 積層型光電変換装置の製造方法

この積層型光電変換装置は、以下のように作製した。

【0041】

まず、透光性基板 1 として表面が平滑なガラス基板を用い、前面透明導電層 3 として酸化亜鉛を厚さ 500 nm となるようにマグネトロンスパッタリング法により基板温度 200℃ で形成した。続いて、前面透明導電層 3 表面のエッチングを行った。液温 25℃ の 0.5% 塩酸水溶液に 90 秒浸した後、前面透明導電層 3 表面を純水で十分に洗浄した。エッチング後の前面透明導電層 3 のシート抵抗は $15 \Omega/\square$ 、膜厚は 380 nm であり、波長 550 nm の光に対する透過率は 80%、ヘイズ率は 45% であった。

【0042】

得られた基板上に、プラズマ CVD 法により、原料ガスに SiH_4 、 H_2 、 B_2H_6 を用い、導電型決定不純物原子であるボロンが 0.2 原子% ドープされるように作製した p 型アモルファスシリコン層を厚さ 15 nm で堆積して、p 型半導体層 5a を形成した。次に、原料ガスに SiH_4 、 H_2 を用いて作製した i 型アモルファスシリコン層を厚さ 300 nm で堆積して、i 型半導体層 5b を形成した。次に、原料ガスに SiH_4 、 H_2 、 PH_3 を用い、導電型決定不純物原子であるリンが 0.2 原子% ドープされるように作製した n 型アモルファスシリコン層を厚さ 25 nm で堆積して、n 型半導体層 5c を形成した。これにより、第 1 の光電変換層 5 が形成された。製膜時の基板温度は各々の層において 200℃ とした。

【0043】

第 1 の光電変換層 5 の上に、マグネトロンスパッタリング法により基板温度 200℃ で、中間層 7 として酸化亜鉛を厚さ 200 nm となるように形成した。続いて、中間層 7 表面のエッチングを行い開口部 8 を形成した。前面透明導電層 3 のエッチングと同様に液温 25℃ の 0.5% 塩酸水溶液に 20 秒浸した後、中間層 7 表面を純水で十分に洗浄し、乾燥させた。こうして得られた中間層 7 の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、中間層 7 では n 型半導体層 5c が露出した開口部 8 が点在していることが確認された。

【0044】

開口部 8 を有する中間層 7 の上に、プラズマ CVD 法により、原料ガスに SiH_4 、 H_2 、 B_2H_6 を用い、導電型決定不純物原子であるボロンが 0.02 原子% ドープされるように作製した p 型微結晶シリコン層を厚さ 20 nm で堆積して、p 型半導体層 9a を形成した。次に、原料ガスに SiH_4 、 H_2 を用いて作製した i 型微結晶シリコン層を厚さ 2.5 μm で堆積して、i 型半導体層 9b を形成した。次に、原料ガスに SiH_4 、 H_2 、 PH_3 を用い導電型決定不純物原子であるリンが 0.2 原子% ドープされるように作製した n 型アモルファスシリコン層を厚さ 25 nm で堆積して、n 型半導体層 9c を形成した。これにより、第 2 の光電変換層 9 が形成された。製膜時の基板温度は各々の層において 200℃ とした。

【0045】

第 2 の光電変換層 9 上にマグネトロンスパッタリング法により裏面透明導電層 11a として酸化亜鉛を厚さ 50 nm と導電層 11b として銀を厚さ 500 nm、2 層を合わせて裏面電極層 11 として形成し、基板 1 側から光を入射する積層型光電変換装置を作製した。

【0046】

得られた積層型光電変換装置の AM1.5 ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 照射条件下における受光面積 1 cm^2 の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度 (J_{sc}) は $12.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧 (V_{oc}) は 1.39 V、形状因子 (F.F.) は 73.1%、

光電変換効率 (Eff.) は 12.9% であった。

【0047】

3. 比較例 1

図 2 は、比較例 1 に係る積層型光電変換装置の構造を示す断面図である。実施例 1 が開口部 8 を有する中間層 7 を備える代わりに、比較例 1 は、開口部を有しない中間層 17 を備える。それ以外の構造は、実施例 1 と同様である。

【0048】

実施例 1 と同様にして第 1 の光電変換層 5 まで形成した後、第 1 の光電変換層 5 の上に、マグネトロンスパッタリング法により基板温度 200℃ で、中間層 17 として酸化亜鉛を厚さ 100 nm となるように形成した。酸化亜鉛の厚さは、実施例 1 の開口部 8 を有する中間層 7 の平均厚さと同じになるように決めた。

【0049】

中間層 17 の上に、実施例 1 と同様にして第 2 の光電変換層 9 及び裏面電極層 11 を作製し、基板 1 側から光を入射する積層型光電変換装置を作製した。

【0050】

得られた積層型光電変換装置の AM1.5 (100 mW/cm²) 照射条件下における受光面積 1 cm² の電流-電圧特性を測定したところ、J_{sc} は 11.8 mA/cm²、V_{oc} は 1.38 V、F.F. は 73.2%、Eff. は 11.9% であった。

【0051】

表 1 は上述の実施例 1 及び比較例 1 による積層型光電変換装置の光電変換特性をまとめた結果である。

【0052】

【表 1】

	J _{sc}	V _{oc}	F.F.	Eff.	分光感度特性 (相対値)	
	(mA/cm ²)	(V)	(%)	(%)	第 1 の光電変換層	第 2 の光電変換層
実施例 1	12.7	1.39	73.1	12.9	1.02	1.03
比較例 1	11.8	1.38	73.2	11.9	1.00	0.95

【0053】

ここで、第 1 の光電変換層 5 と第 2 の光電変換層 9 とを独立に測定した分光感度特性をもとに算出した、それぞれの出力電流値を、比較例 1 における第 1 の光電変換層 5 の出力電流値を 1 として規格化した相対値で表した結果も併載している。なお、分光感度特性は、白色光 (100 mW/cm²) 照射下、室温 (25℃)、バイアス電圧 0 V、受光面積 0.25 cm² の条件で測定した。

【0054】

比較例 1 においては、中間層 17 で反射された光のうち第 1 の光電変換層 5 の禁制帯幅では吸収できない長波長光が光電変換に寄与しない損失となっているために、第 1 の光電変換層 5 の出力電流値が 1.00 であるのに対して第 2 の光電変換層 9 では、0.95 しか出力していないと考えられる。積層型光電変換装置では各光電変換層が直列に接続されているため、相対的に小さい第 2 の光電変換層 9 の出力電流値が積層型光電変換装置全体としての出力電流値になるため、比較例 1 の J_{sc} は低い値になっていると考えられる。

【0055】

一方、実施例 1 においては、開口部 8 の存在により、前記長波長光を第 2 の光電変換層 9 へ導くことが可能になる。また、開口部 8 の存在により、中間層 7 での短波長光の反射が減少し、第 1 の光電変換層 5 の電流値が減少するとも考えられるが、実際は、第 1 の光電変換層 5 での電流値は減少していない。これは、短波長光の多くは、中間層 7 に到達する前に第 1 の光電変換層 5 で吸収されるため、中間層 7 での反射率低減の影響が長波長光と比較して相対的に小さく、第 1 の光電変換層 5 での電流値の減少につながらなかったと考えられる。このため、第 1 の光電変換層 5 の出力電流値が比較例 1 の場合より低下することなく、第 2 の光電変換層 9 の出力電流値が比較例 1 の場合より飛躍的に増加している

ことが表 1 よりわかる。

【0056】

また、表 1 より第 1 の光電変換層 5 の出力電流値が比較例 1 の場合よりわずかながら増加していることがわかる。これは、中間層 7 に形成された開口部 8 による表面形状の変化等により第 1 の光電変換層 5 内での光閉じ込め効果が向上したためであると考えられる。

このことから、第 2 の光電変換層 9 の出力電流値の増加にも開口部 8 による第 2 の光電変換層 9 内での光閉じ込め向上効果が一部寄与している可能性が推察される。さらに、表 1 より開口部 8 の有無により、 V_{oc} 、 $F.F.$ はほとんど影響を受けないことがわかる。

【0057】

これらの効果より、 V_{oc} 、 $F.F.$ を低下させることなく積層型光電変換装置全体としての J_{sc} を増加させることができ、もって $Eff.$ を向上させることができたと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図 1】 本発明の実施例 1 に係る、積層型光電変換装置の構造を示す断面図である。

【図 2】 比較例 1 に係る、積層型光電変換装置の構造を示す断面図である。

【図 3】 本発明に係る、中間層の開口部の形状を示す平面図である。

【図 4】 本発明に係る、中間層の開口部の形状を示す平面図である。

【図 5】 本発明に係る、中間層の開口部の形状を示す平面図である。

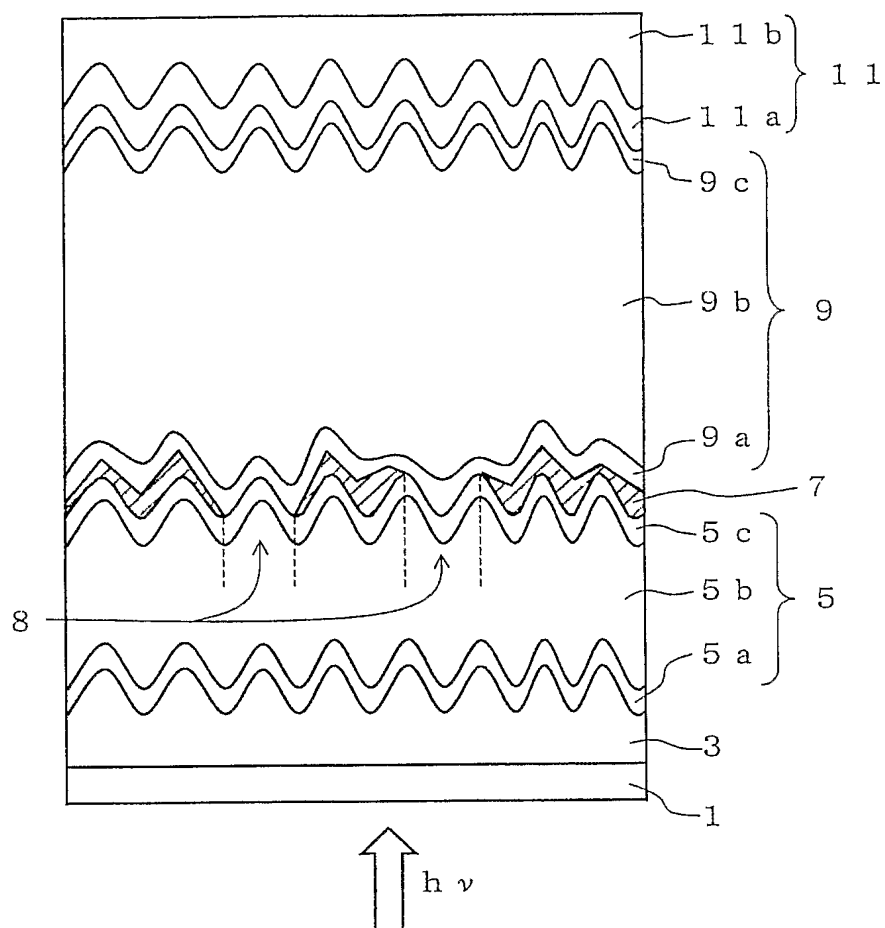
【符号の説明】

【0059】

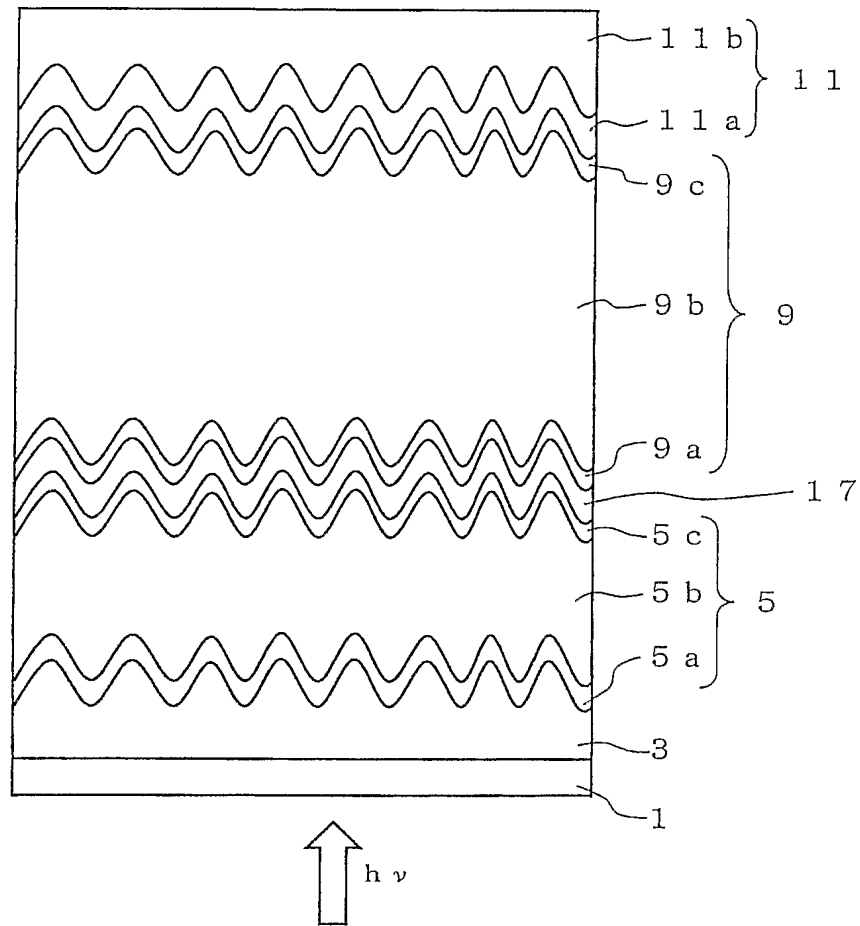
- 1 透光性基板
- 3 前面透明導電層
- 5 第 1 の光電変換層
- 5 a、9 a p 型半導体層
- 5 b、9 b i 型半導体層
- 5 c、9 c n 型半導体層
- 7、17、71、72、73 中間層
- 8、81、82、83、84 開口部
- 9 第 2 の光電変換層
- 11 裏面電極層
- 11 a 裏面透明導電層
- 11 b 導電層

【書類名】 図面

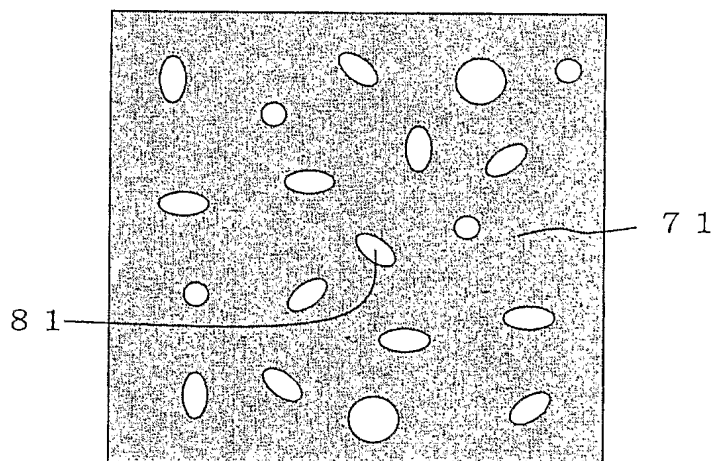
【図 1】



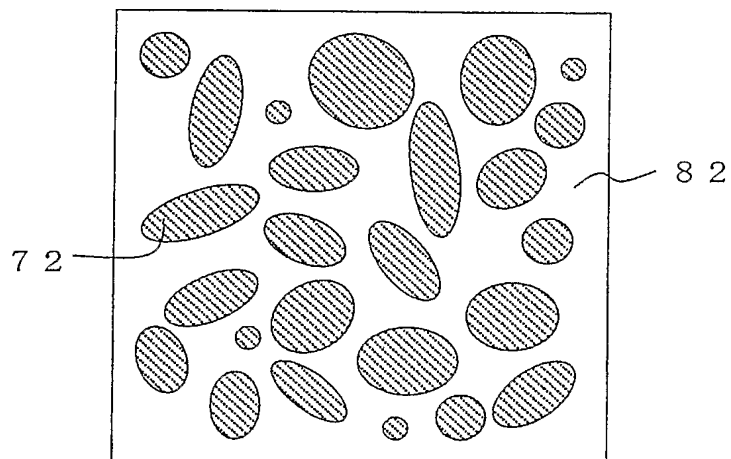
【図 2】



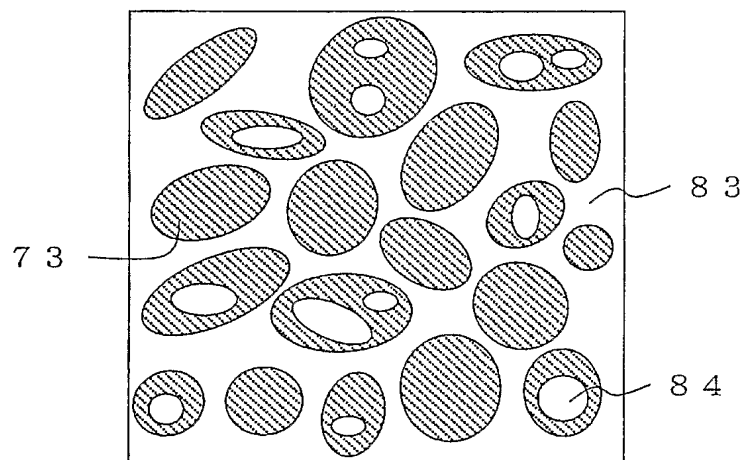
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 中間層での光反射を抑制し、ボトムセル内への入射光量を増加させることができる積層型光電変換装置を提供すること。

【解決手段】 本発明の積層型光電変換装置は、透光性基板 1 上に、前面透明導電層 3、第 1 の光電変換層 5、中間層 7、第 2 の光電変換層 9、裏面電極層 11 をこの順に重ねて備える。中間層 7 は、複数の開口部 8 を有し、第 1 及び第 2 の光電変換層 5、9 は、前記開口部 8 を介して互いに接触する。

本発明によれば、特に、長波長光の利用効率を高めることができ、また、開口部のサイズ又は密度などを調節することによって、トップセル、ボトムセル共に高い電流値が実現できるため、光電変換効率が高い積層型光電変換装置を得ることができる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 1 2 2 0 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 0 4 9]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号

氏 名 シャープ株式会社